

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-027345

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 07-196953

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1995

(72)Inventor : KAHATA TOSHIYUKI  
AKIYAMA SHOICHI  
OSAWA TOSHIYUKI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply manufacture a lithium secondary battery with high reliability and high energy density by combining a charged state carbon negative electrode and a charged state positive electrode to constitute the battery.

SOLUTION: Lithium thin films are stacked by vapor-depositing lithium, lithium alloy in a vacuum process on a carbon negative electrode, and the carbon negative electrode obtained is immersed in an electrolyte, then charged. This charged state carbon negative electrode is combined with a charged state positive electrode comprising an active material of a transition metal chalcogenide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoS<sub>2</sub> or the like) to manufacture a lithium secondary battery. An electrolyte prepared by dissolving an electrolyte salt (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Li or the like) in a nonaqueous solvent (propylene carbonate or the like) is used, and a separator made of glass, polyester or the like is used. The lithium secondary battery with high energy density and high reliability is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium secondary battery characterized by considering as a cell combining the carbon negative electrode of the charge status, and the positive electrode of the charge status.

[Claim 2] The lithium secondary battery with which a carbon negative electrode is characterized by carrying out the laminating of the lithium thin film to the carbon negative electrode of the electric discharge status in a lithium secondary battery according to claim 1.

[Claim 3] The lithium secondary battery with which the amount of lithiums which carries out a laminating to a carbon negative electrode is characterized by being a complement in a lithium secondary battery according to claim 1 or 2 at the full charge of a cell.

[Claim 4] The lithium secondary battery characterized by being formed by pouring in the electrolytic solution after making a positive electrode and a negative electrode counter charge in a lithium secondary battery according to claim 2 or 3 using what carried out the laminating of the lithium of a complement at the carbon negative electrode of the electric discharge status, and the positive electrode of the charge status.

[Claim 5] The lithium secondary battery characterized by being the transition-metals chalcogen compound with which the positive active material does not contain the lithium in a lithium secondary battery according to claim 1, 2, 3, or 4.

---

[Translation done.]

書誌

---

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )  
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )  
(11) 【公開番号】 特開平 9 - 2 7 3 4 5  
(43) 【公開日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 1 月 2 8 日  
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池  
(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01M 10/40

4/02

4/58

【 F I 】

H01M 10/40          Z

4/02                C

D

4/58

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 F D

【全頁数】 5

- (21) 【出願番号】 特願平 7 - 1 9 6 9 5 3  
(22) 【出願日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 7 月 1 0 日  
(71) 【出願人】  
    【識別番号】 0 0 0 0 0 6 7 4 7  
    【氏名又は名称】 株式会社リコー  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 【発明者】

    【氏名】 加幡 利幸

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72) 【発明者】

    【氏名】 秋山 省一

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72) 【発明者】

    【氏名】 大澤 利幸

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】 友松 英爾 （外 1 名）

要約

---

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、エネルギー密度が高く、かつ高信頼性のリチウム二次電池を簡便に提供することにある。

【構成】 充電状態の炭素負極と、充電状態の正極を組み合わせて電池としたことを特徴とするリチウム二次電池。

請求の範囲

---

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 充電状態の炭素負極と、充電状態の正極を組み合わせて電池としたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載のリチウム二次電池において、炭素負極が、放電状態の炭素負極にリチウム薄膜を積層したものであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のリチウム二次電池において、炭素負極に積層するリチウム量が、電池の満充電に必要な量であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】 請求項 2 または 3 記載のリチウム二次電池において、充電に必要な量のリチウムを放電状態の炭素負極に積層したものと、充電状態の正極を用いて正極、負極を対向させた後、電解液を注入することによって形成されたものであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 または 4 記載のリチウム二次電池において、正極活物質がリチウムを含有していない遷移金属カルコゲン化合物であることを特徴とするリチウム二次電池。

詳細な説明

---

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型、軽量化、薄型化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチルカメラなどの新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新

しい小型のメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、軽量化、薄型化の波の中で、これらの電力を支える二次電池にも高エネルギー密度、高電圧、高出力等の高性能化が要求されている。このような要望の中、高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速に進められ、特に負極に炭素材料を用いた二次電池が安全性、信頼性の高い二次電池として注目されている。炭素電極は従来のリチウム電極と異なり放電状態であるため、正極には一般に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等の放電状態のものが用いられる（例えば特開平3-252065）。しかし、炭素電極は一サイクル目の充電量に対する一回目の放電量が小さくなってしまったため、炭素電極を用いたリチウム二次電池の一サイクル目の充電では正極に二サイクル目以降の充放電されるエネルギー量以上のエネルギーが充電される。従って、正極と負極の容量バランスは異なることになるので、正極あるいは負極のどちらかを過剰に実装する必要があるため、電池のエネルギー密度はあまり高くすることができない。この問題を解決するため、例えば特開平5-251111、特開平5-242911には放電状態の正極と炭素電極をセパレータを介してスパイラル状に巻回し、リチウムを炭素電極に短絡させて、一回目の炭素電極の充放電で不足する容量を炭素電極に充電させる方法が示されている。しかしながら、スパイラル状に巻回した炭素電極を均一に充電させることは難しいため、正極に過放電部分や未反応部分が生じ、容量は低下し、サイクル特性も短くなる。特開平5-258743には炭素材料を $\text{LiI}$ 溶液で処理することにより一回目の炭素電極の充放電で不足する容量を炭素電極に充電させる方法が示されている。しかしながら、電池系に腐食性の高いヨウ素が持ち込まれるため安全性に問題がある。

#### 【0003】

【目的】本発明は、上述の従来技術の問題点を解決し、高信頼性の高エネルギー密度のリチウム二次電池を簡便に提供することにある。

#### 【0004】

【構成】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、充電状態の炭素電極を負極に用い、充電状態の正極を用いてリチウム二次電池を作製すると、本来正極、負極が有するエネルギーを引き出すことができるため、高いエネルギー密度と高い信頼性を有するリチウム二次電池を提供することができることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明は充電状態の炭素負極と充電状態の正極を組み合わせて電池としたことを特徴とするリチウム二次電池に関する。本発明のリチウム二次電池に用いる炭素負極の充電方法としては、電解液中で電解により充電する方法、電解液中で炭素負極とリチウムを短絡させて充電する方法、炭素負極にリチウムを積層後電解液に浸漬して充電を行なう方法、炭素負極にリチウムを積層後加熱により炭素とリチウムの層間化合物を作製する方法等が例示できるが、電解液中で炭素負極とリチウムを短絡させて充電する方法、炭素負極にリチウムを積層後電解液に浸漬して充電を行なう方法が簡便に行なうことができ好ましく、電池実装を考えれば炭素負極にリチウムを積層後電解液に浸漬して充電を行なう方法は実装時に短絡を起こすこと無

くドライプロセスで正極、負極を電池容器へ実装することができ、電解液を注入することにより積層したリチウムが自然に炭素負極にインターカレートして、負極は充放電状態となるため好ましい。炭素負極へのリチウムの積層量は炭素電極の充電に必要な量であることが好ましい。充電に必要な以上のリチウムは過剰のリチウムとして炭素電極上に残存するため、デンドライトの発生につながり、好ましくない。炭素負極へのリチウムの積層方法は特に制限はないがリチウム箔の貼りあわせ、熔融状態のリチウム、リチウム粉及びリチウム合金の塗布、リチウム、リチウム合金の蒸着、スパッタ等の真空プロセス、溶射等が例示できるが、積層量の制御のし易さから真空プロセスが好ましい。

【0005】本発明の電池に用いられる負極材料としては、黒鉛、およびその他の炭素質材料が混合して用いられる。黒鉛は、天然黒鉛が好ましく、炭素質負極活物質としては、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられるが、本発明では、■フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400～800℃の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性乃至半導体炭素体、■石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を800～1300℃での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体、■コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000℃以上の温度で還元雰囲気下焼成することにより得られるものなどが用いられるが、■の炭素体が好ましく、中でもメソフェーズピッチ、コークスを2500℃以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体および天然黒鉛が電位平坦性に優れ、好ましい電極特性を有する。天然黒鉛は電位平坦性や電流特性において好ましい特性を有しているが、従来非水系二次電池に用いられてきた汎用電解液の溶媒であるプロピレンカーボネートを分解する不具合をもっている。天然黒鉛と他の炭素体との複合体を負極として使用することにより、天然黒鉛の電位平坦性や電流特性のよさを残しつつ、電解液の分解のない負極を作製できる。炭素体のシート化は、炭素体と結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料から塗布法により作製される。結着剤としては、テフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロブレン、ポリビニルピリジンなどが挙げられ、これらは、単独で用いられったり、または混合、さらに、共重合などによって、耐電解液性を強化して用いられる。電極はこれが必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着等の方法により担持することにより製造することができる。

【0006】本発明のリチウム二次電池に用いる正極も充電状態である必要がある。本発明のリチウム二次電池に用いる正極は電解により充電状態にすることもできるが、好ましくは活物質そのものが充電状態のものを用いることが好ましく、例えば、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $CoO_2$ 、 $NiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_3O_8$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe_2(MoO_4)_3$ 、 $Fe_2(WO_4)_3$ 、 $FeO_2$ 等の金属酸化物、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $FeS$ 等の金属硫化物等のリチウムを含有していない遷移金属カルコゲン化合物が好ましい。前述の負極

の充電状態を制御することにより、放電状態の  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  等のリチウム複合酸化物や、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子を複合させることも可能である。

【0007】本発明の二次電池は基本的には前述の正極と負極及び電解液から構成され必要によりセパレータが用いられる。本発明の二次電池に用いる電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解したものが挙げられる。非水溶媒としては、カーボネート溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、アミド溶媒（N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン）、ラクトン溶媒（ $\epsilon$ -ブチルラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジノン-2-オン等）、アルコール溶媒（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジオール、キシレングリコール等）、エーテル溶媒（メチラル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等）、ニトリル溶媒（ベンズニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、燐酸類及び燐酸エステル溶媒（正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸、トリメチルホスフェート等）、2-イミダゾリジノン類（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、ピロリドン類、スルホラン溶媒（スルホラン、テトラメチレンスルホラン）、フラン溶媒（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン）、ジオキソラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート類、エーテル類、フラン溶媒である。本発明における電解質塩としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、 $\text{LiBR}_4$ （Rはフェニル基、アルキル基）、 $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiTfPB}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ 等を例示することができる。好ましくは $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオンの電解質である。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス、ポリエステル、テフロン、ポリプロピレン、PTFE等の1種以上の材質から選ばれる不織布又は織布が挙げられる。また、これら電解液、セパレータの代わりあるいは併用して固体電解質を使用することができる。例えば、無機系では、 $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{LiI}$ 等の金属ハロゲン化物、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ 等が挙げられる。また、有機系ではポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリクスとし、前記の電



解質塩をポリマーマトリクス中に溶解した複合体、あるいはこれらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、あるいは高分子量重合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質が挙げられる。本発明のリチウム二次電池の形態は特に限定するものではないが、コイン、シート、円筒、ガム等種々の形態の電池に実装することができる。

#### 【0008】

#### 【実施例】

実施例1 d<sub>002</sub>が3.336Åで平均粒径が10μmの炭素材料100重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20μmの銅ホイルに塗布し、乾燥して炭素電極を作成した。この炭素電極にリチウムを150メッシュのステンレス金網を介して150μmリチウム箔を貼りあわせ1M LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/エチレンカーボネート溶液に1日浸漬して炭素負極を充電状態にした。結晶性V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>80重量部とグラファイト12重量部とポリテトラフルオロエチレン8重量部を混練し、加圧成形により正極を作製した。上記負極、正極を直径16mmの円形に打ち抜き、ポリプロピレン不織布を介して貼りあわせ、ボルト/ナット型セルに組み込んだ。電解液には1M LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/エチレンカーボネート溶液を用いた。なおリチウム電極に対する正極と負極の容量はいずれも5mAhのものをを用いた。2mAの充放電電流で2.5V～3.7Vの範囲で充放電を行なった。結果を表1に示す。

【0009】比較例1 実施例1において充電状態にしていない炭素電極を負極に用いる以外は実施例1と同様にしてボルト/ナット型セルを作製し、充放電を行なった。結果を表1に示す。

【0010】比較例2 比較例1において正極にLiCoO<sub>2</sub>80重量部とグラファイト12重量部とポリテトラフルオロエチレン8重量部を混練し、加圧成形により作製した電極を用いる以外は比較例1と同様にしてボルト/ナット型セルを作製した。なお正極の容量は5mAhのものをを用いた。2mAの充放電電流で2.5V～4.2Vの範囲で充放電を行なった。結果を表1に示す。

【表1】

サイクル	放 電 容 量		
	実施例1	比較例1	比較例2
2	4.8mAh	0.5mAh	4.1mAh
10	4.7mAh	0.2mAh	4.0mAh
50	4.7mAh	0mAh	4.0mAh

【0011】実施例2 d<sub>002</sub>が3.35Åで平均粒径が8μmの炭素材料100重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20μmの銅ホイルに塗布し、乾燥して炭素電極を作成し、直径16mmに打ち抜いた。この炭素電極の1回目の充電に必要な充電量は6.7mAhであり、放電量は5mAhである。炭素電極に真空蒸着によりリチウムを積層した。リチウムの蒸着量は重量により管理し、6.7mAhに相当するリチウムの重量は1.73mgである。正極に実施例1と同じ正極を用いて正極と負極をポリプロピレン不織布を介して貼りあわせ、ボルト／ナット型セルに組み込んだ。電解液にはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを2：1体積比で混合した溶媒にLiBF<sub>4</sub>を1.5M溶解したものを用いた。ボルト／ナット型セルを作製して1日放置後、2mAの充放電電流で2.5V～3.7Vの範囲で充放電を行なった。表2に示すように炭素電極の1回目の充電に必要な充電量を積層したものが最も良い性能を示した。

【表2】

リチウム積層量	100サイクル後の放電容量
1.5 mg	3.5mAh
1.73mg	4.6mAh
2 mg	2.5mAh
2.5 mg	0 mAh (デンドライトによる短絡)

【0012】実施例3 ポリアニリンと結晶性V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とN-メチルピロリドンを2：8：50（重量比）の割合で混合、分散したものを厚さ20μmのアルミ上に塗布し、80℃で乾燥して正極を作製した。この正極の容量は5mAhであるが、ポリアニリンが放電状態であるため、正極全体として約85%の充電状態である。実施例2においてリチウム積層量が1.5mgの炭素負極を用いて実施例2と同様にしてボルト／ナット型セルを作製して1日放置後、2mAの充放電電流で2.5V～3.7Vの範囲で充放電を行なった。100サイクル後の放電容量は4.7mAhであった。

【0013】

【効果】エネルギー密度が高く、高信頼性のリチウム二次電池を提供することができる。

分野

---

【技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関する。

技術

---

【従来技術】近年の電子機器の小型、軽量化、薄型化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチルカメラなどの新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新しい小型のメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、軽量化、薄型化の波の中で、これらの電力を支える二次電池にも高エネルギー密度、高電圧、高出力等の高性能化が要求されている。このような要望の中、高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速に進められ、特に負極に炭素材料を用いた二次電池が安全性、信頼性の高い二次電池として注目されている。炭素電極は従来のリチウム電極と異なり放電状態であるため、正極には一般に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等の放電状態のものが用いられる（例えば特開平3-252065）。しかし、炭素電極は一サイクル目の充電量に対する一回目の放電量が小さくなってしまったため、炭素電極を用いたリチウム二次電池の一サイクル目の充電では正極に二サイクル目以降の充放電されるエネルギー量以上のエネルギーが充電される。従って、正極と負極の容量バランスは異なることになるので、正極あるいは負極のどちらかを過剰に実装する必要があるため、電池のエネルギー密度はあまり高くすることができない。この問題を解決するため、例えば特開平5-251111、特開平5-242911には放電状態の正極と炭素電極をセパレータを介してスパイラル状に巻回し、リチウムを炭素電極に短絡させて、一回目の炭素電極の充放電で不足する容量を炭素電極に充電させる方法が示されている。しかしながら、スパイラル状に巻回した炭素電極を均一に充電させることは難しいため、正極に過放電部分や未反応部分が生じ、容量は低下し、サイクル特性も短くなる。特開平5-258743には炭素材料を $\text{LiI}$ 溶液で処理することにより一回目の炭素電極の充放電で不足する容量を炭素電極に充電させる方法が示されている。しかしながら、電池系に腐食性の高いヨウ素が持ち込まれるため安全性に問題がある。

#### 【0003】

【目的】本発明は、上述の従来技術の問題点を解決し、高信頼性の高エネルギー密度のリチウム二次電池を簡便に提供することにある。

#### 【0004】

【構成】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、充電状態の炭素電極を負極に用い、充電状態の正極を用いてリチウム二次電池を作製すると、本来正極、負極が有するエネルギーを引き出すことができるため、高いエネルギー密度と高い信頼性を有するリチウム二次電池を提供することができることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明は充電状態の炭素負極と充電状態の正極を組み合わせて電池としたことを特徴とするリチウム二次電池に関する。本発明のリチウム二次電池に用いる炭素負極の充電方法としては、電解液中で電解により充電する方法、電解液中で炭素負極とリチウムを短絡させて充電する方法、炭素負極にリチウムを積層後電解液に浸漬して充電を行なう方法、炭素負極にリチウムを積層

後加熱により炭素とリチウムの層間化合物を作製する方法等が例示できるが、電解液中で炭素負極とリチウムを短絡させて充電する方法、炭素負極にリチウムを積層後電解液に浸漬して充電を行なう方法が簡便に行なうことができ好ましく、電池実装を考えれば炭素負極にリチウムを積層後電解液に浸漬して充電を行なう方法は実装時に短絡を起こすことなくドライプロセスで正極、負極を電池容器へ実装することができ、電解液を注入することにより積層したリチウムが自然に炭素負極にインターカレートして、負極は充放電状態となるため好ましい。炭素負極へのリチウムの積層量は炭素電極の充電に必要な量であることが好ましい。充電に必要な以上のリチウムは過剰のリチウムとして炭素電極上に残存するため、デンドライトの発生につながり、好ましくない。炭素負極へのリチウムの積層方法は特に制限はないがリチウム箔の貼りあわせ、熔融状態のリチウム、リチウム粉及びリチウム合金の塗布、リチウム、リチウム合金の蒸着、スパッタ等の真空プロセス、溶射等が例示できるが、積層量の制御のし易さから真空プロセスが好ましい。

【0005】本発明の電池に用いられる負極材料としては、黒鉛、およびその他の炭素質材料が混合して用いられる。黒鉛は、天然黒鉛が好ましく、炭素質負極活物質としては、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられるが、本発明では、■フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400～800の還元雰囲気で焼成することにより得られる絶縁性乃至半導体炭素体、■石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を800～1300での還元雰囲気で焼成することにより得られる導電性炭素体、■コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000以上の温度で還元雰囲気下焼成することにより得られるものなどが用いられるが、■の炭素体が好ましく、中でもメソフェーズピッチ、コークスを2500以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体および天然黒鉛が電位平坦性に優れ、好ましい電極特性を有する。天然黒鉛は電位平坦性や電流特性において好ましい特性を有しているが、従来非水系二次電池に用いられてきた汎用電解液の溶媒であるプロピレンカーボネートを分解する不具合をもっている。天然黒鉛と他の炭素体との複合体を負極として使用することにより、天然黒鉛の電位平坦性や電流特性のよさを残しつつ、電解液の分解のない負極を作製できる。炭素体のシート化は、炭素体と結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料から塗布法により作製される。結着剤としては、テフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロブレン、ポリビニルピリジンなどが挙げられ、これらは、単独で用いられ、または混合、さらに、共重合などによって、耐電解液性を強化して用いられる。電極はこれを必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着等の方法により担持することにより製造することができる。

【0006】本発明のリチウム二次電池に用いる正極も充電状態である必要がある。本発明のリチウム二次電池に用いる正極は電解により充電状態にすることもできるが、好まし

くは活物質そのものが充電状態のものをを用いることが好ましく、例えば、 $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{FeO}_2$ 等の金属酸化物、 $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{FeS}$ 等の金属硫化物等のリチウムを含有していない遷移金属カルコゲン化合物が好ましい。前述の負極の充電状態を制御することにより、放電状態の $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ 等のリチウム複合酸化物や、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子を複合させることも可能である。

【0007】本発明の二次電池は基本的には前述の正極と負極及び電解液から構成され必要によりセパレータが用いられる。本発明の二次電池に用いる電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解したものが挙げられる。非水溶媒としては、カーボネート溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、アミド溶媒（N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン）、ラクトン溶媒（ $\gamma$ -ブチルラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等）、アルコール溶媒（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジオール、キシレングリコール等）、エーテル溶媒（メチラル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等）、ニトリル溶媒（ベンズニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、燐酸類及び燐酸エステル溶媒（正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸、トリメチルホスフェート等）、2-イミダゾリジノン類（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、ピロリドン類、スルホラン溶媒（スルホラン、テトラメチレンスルホラン）、フラン溶媒（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン）、ジオキサラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート類、エーテル類、フラン溶媒である。本発明における電解質塩としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、 $\text{LiBR}_4$ （Rはフェニル基、アルキル基）、 $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiTfPB}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ 等を例示することができる。好ましくは $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオンの電解質である。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス、ポリエステル、テフロン、ポリピロピレン、PTFE等の1種以上の材質から選ばれる不織布又は織布が挙げられる。また、これら電解液、セパレータ

の代わりあるいは併用して固体電解質を使用することができる。例えば、無機系では、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{LiI}$ 等の金属ハロゲン化物、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ 等が挙げられる。また、有機系ではポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリクスとし、前記の電解質塩をポリマーマトリクス中に溶解した複合体、あるいはこれらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキシド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、あるいは高分子量重合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質が挙げられる。本発明のリチウム二次電池の形態は特に限定するものではないが、コイン、シート、円筒、ガム等種々の形態の電池に実装することができる。

## 効果

---

【効果】エネルギー密度が高く、高信頼性のリチウム二次電池を提供することができる。

## 実施例

### 【実施例】

実施例1  $\text{d}_{002}$  が3.336Åで平均粒径が10 $\mu\text{m}$ の炭素材料100重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20 $\mu\text{m}$ の銅ホイルに塗布し、乾燥して炭素電極を作成した。この炭素電極にリチウムを150メッシュのステンレス金網を介して150 $\mu\text{m}$ リチウム箔を貼りあわせ1M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ /エチレンカーボネート溶液に1日浸漬して炭素負極を充電状態にした。結晶性 $\text{V}_2\text{O}_5$ 80重量部とグラファイト12重量部とポリテトラフルオロエチレン8重量部を混練し、加圧成形により正極を作製した。上記負極、正極を直径16mmの円形に打ち抜き、ポリプロピレン不織布を介して貼りあわせ、ボルト／ナット型セルに組み込んだ。電解液には1M  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ /エチレンカーボネート溶液を用いた。なおリチウム電極に対する正極と負極の容量はいずれも5mAhのものをを用いた。2mAの充放電電流で2.5V～3.7Vの範囲で充放電を行なった。結果を表1に示す。

【0009】比較例1 実施例1において充電状態にしていない炭素電極を負極に用いる以外は実施例1と同様にしてボルト／ナット型セルを作製し、充放電を行なった。結果を表1に示す。

【0010】比較例2 比較例1において正極に $\text{LiCoO}_2$ 80重量部とグラファイト12重量部とポリテトラフルオロエチレン8重量部を混練し、加圧成形により作製した電極を用いる以外は比較例1と同様にしてボルト／ナット型セルを作製した。なお正極の容量は5mAhのものをを用いた。2mAの充放電電流で2.5V～4.2Vの範囲で充放電を行なった。結果を表1に示す。

### 【表1】

サイクル	放 電 容 量		
	実施例 1	比較例 1	比較例 2
2	4. 8mAh	0. 5mAh	4. 1mAh
10	4. 7mAh	0. 2mAh	4. 0mAh
50	4. 7mAh	0   mAh	4. 0mAh

【0011】実施例2 d<sub>002</sub>が3. 35Åで平均粒径が8μmの炭素材料100重量部に15重量部のポリフッ化ビニリデンを秤量し、N-メチルピロリドンを加えて混合してペースト状にした。これを20μmの銅ホイルに塗布し、乾燥して炭素電極を作成し、直径16mmに打ち抜いた。この炭素電極の1回目の充電に必要な充電量は6. 7mAhであり、放電量は5mAhである。炭素電極に真空蒸着によりリチウムを積層した。リチウムの蒸着量は重量により管理し、6. 7mAhに相当するリチウムの重量は1. 73mgである。正極に実施例1と同じ正極を用いて正極と負極をポリプロピレン不織布を介して貼りあわせ、ボルト／ナット型セルに組み込んだ。電解液にはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを2：1体積比で混合した溶媒にLiBF<sub>4</sub>を1. 5M溶解したものを用いた。ボルト／ナット型セルを作製して1日放置後、2mAの充放電電流で2. 5V～3. 7Vの範囲で充放電を行なった。表2に示すように炭素電極の1回目の充電に必要な充電量を積層したものが最も良い性能を示した。

【表2】

リチウム積層量	100サイクル後の放電容量
1. 5 mg	3. 5mAh
1. 73mg	4. 6mAh
2   mg	2. 5mAh
2. 5 mg	0   mAh (デンドライトによる短絡)

【0012】実施例3 ポリアニリンと結晶性V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とN-メチルピロリドンを2：8：50（重量比）の割合で混合、分散したものを厚さ20μmのアルミ上に塗布し、80℃で乾燥して正極を作製した。この正極の容量は5mAhであるが、ポリアニリンが放電状態であるため、正極全体として約85%の充電状態である。実施例2においてリチウム積層量が1. 5mgの炭素負極を用いて実施例2と同様にしてボルト／ナット型セルを作製して1

日放置後、2 mAの充放電電流で2.5 V～3.7 Vの範囲で充放電を行なった。100  
サイクル後の放電容量は4.7 mAhであった。